

4,730,020



Eur päisches Pat ntamt  
Eur pean Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**O 195 931**  
**A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86102145.9

51 Int. Cl. 1: C 09 D 3/80, C 08 L 25/14

22 Anmeldetag: 19.02.86

30 Priorität: 27.02.85 AT 571/85

71 Anmelder: Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft,  
A-8402 Werndorf (AT)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 01.10.86  
Patentblatt 86/40

72 Erfinder: Wilfinger, Werner, Dr., Händelstrasse 52,  
A-8010 Graz (AT)  
Erfinder: Zima, Herbert, Dr., Eichenweg 7, A-8042 Graz  
(AT)  
Erfinder: Stania, Herbert, Warenhauserstrasse 30 g,  
A-8073 Feldkirchen (AT)

64 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

74 Vertreter: Pitter, Robert, Dr. et al,  
Leechgasse 21 Postfach 181, A-8010 Graz (AT)

54 Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Herstellung von Basisschichten bei Zweischichtlackierung.

57 Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Überzugsmittel, die Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, organische Hilfsmittel und/oder Hilfsstoffe enthalten und welche zur Herstellung von Basisschichten (»base coats«) für Zweischichten-Decklackierungen, insbesondere für Metallpigmente enthaltende Basisschichten, dienen, auf der Basis von Acrylatcopolymeren.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen eine Kombination aus ausgewählten Acrylcopolymeren gelöst in definierten Lösemittelgemischen, farb- und/oder effektgebenden Pigmenten sowie gegebenenfalls Anteilen von Polymerdispersionen und Aminharzen dar.

Die Zubereitungen weisen besonders günstige applikatorische Eigenschaften auf und ergeben Decklackierungen mit ausgezeichneten Eigenschaften.

**A1**

**11**

**EP 0 195 931**

**1**

ACTORUM AG

- 1 -

1 Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Herstellung von  
Basisschichten bei Zweischicht-Decklackierung

5 Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Überzugs-  
mittel zur Verwendung in Pigmente sowie gegebenenfalls  
Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und übliche  
Hilfsstoffe enthaltenden Basisschichten ("base coats")  
von Zweischicht-Decklackierungen, insbesonders in  
Metallpigmente enthaltenden Basisschichten, auf  
10 der Basis von Acrylatcopolymeren.

Bei der Automobildecklackierung, aber auch in anderen  
Bereichen, in denen man Überzüge mit guter dekorativer  
Wirkung und gleichzeitig einen guten Korrosionsschutz  
15 wünscht, ist es üblich, Substrate mit mehreren, überein-  
ander angeordneten Überzugsschichten zu versehen.

20 In neuerer Zeit werden Decklackierungen in zwei getrenn-  
ten Arbeitsgängen appliziert. Hierbei wird zunächst ein  
pigmentiertes Überzugsmittel (Basisschicht) und anschlie-  
ßend eine transparente Deckschicht, d. h. in der Regel  
ein Klarlack, der keine oder nur transparente Pigmente  
enthält, aufgebracht. Zur Erzielung eines sogenannten  
"metallic"-Effektes des Decklackes werden in der  
25 Basisschicht metallische Pigmente verwendet.

30 In der industriellen Praxis der Automobildecklackierung  
werden derzeit für diesen Zweck Überzugsmittel verwen-  
det, die einen hohen Gehalt an organischen Lösemitteln  
enthalten. Aus wirtschaftlichen Gründen und zur Verrin-  
gerung der Umweltbelastung ist man seit vielen Jahren  
bemüht, diese organischen Lösemittel in den Überzugsmit-

Überzugsmittel bekannt geworden, die als Basis oder  
35 Dispergiermittel überwiegend Wasser enthalten und in

2550

- 2 -

1 denen organische Lösemittel nur noch in geringen Mengen enthalten sind.

5 So wird in der US 38 62 071 ein wasserverdünntbares Bindemittelsystem für Metallic-Lacke aus einem wasserlöslichen Acrylcopolymerisat und Hexamethoxymethylmelamin beschrieben, welches durch unvollständige Neutralisation mit Aminen in einer dispersoiden Form vorliegt. Eine wesentliche Eigenschaft von Metallic-Lackbindemitteln, nämlich die Fixierung der Metallpigmentteilchen 10 in einer für den optischen Aspekt günstigen Lage, wird in diesem Fall durch Zusatz eines wasserunlöslichen Copolymerisats erreicht.

15 Gemäß GB 20 73 609 wird dieser Effekt in einer Basischicht für eine Zweischichtlackierung durch Verwendung intern vernetzter Copolymerdispersionen ("Mikrogele") erhalten.

20 Auch gemäß EP-A 1 00 29 597 wird der gewünschte Effekt durch einen teilweise dispersoiden Charakter des wasserlöslichen Acrylatcopolymers erreicht, wobei dieser durch ein abgestimmtes Verhältnis zwischen den Hydroxyl- und Carboxylgruppen bedingt ist.

25 In anderen Fällen wird versucht, die Eigenschaften der Basischicht durch Mitverwendung von Polyurethandispersionen (DE 32 10 051) oder Einbau von Celluloseestern (DE 32 16 549) zu erreichen.

30 Allen oben erwähnten Zubereitungen haftet der wesentliche Nachteil an, daß die darin enthaltenen Bindemittelmischungen ihre rheologischen Eigenschaften, welche zur Orientierung und Fixierung der stark anisotropen 35 Metallpigmentblättchen im Interesse eines optisch

2550

- 3 -

1 günstigen Metalleffektes erforderlich sind, durch die dispersoiden Bindemittelanteile und zusätzliche rheologiebeeinflussende Komponenten, wie Thixotropiermittel oder Füllstoffe erhalten.

5 Diese Maßnahmen sind jedoch entweder mit Beeinträchtigungen in bezug auf die Lagerbeständigkeit der Zubereitungen bzw. der Applizierbarkeit, insbesonders auf elektrostatischen Hochrotationszerstäuberanlagen, oder 10 in bezug auf die Wetterfestigkeit der Lackfilme verbunden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man wasser-15 verdünnbare Zubereitungen für Basisschichten auf Acrylatbasis, insbesonders für Metalleffektlacke erhält, welche die Nachteile der bekannten Produkte nicht aufweisen, wenn für die Formulierung der Zubereitungen neben den ausgewählten Bindemitteln spezifische Lösemittelkombinationen herangezogen werden.

20 Die Erfindung betrifft demgemäß wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Verwendung in Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und übliche Hilfsstoffe enthaltenden Basisschichten ("base coats") von Zweischicht-Decklackierungen, insbesonders 25 in Metallpigmente enthaltenden Basisschichten, auf der Basis von Acrylatcopolymeren, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Basisschicht enthält  
(A) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines Copolymerisates mit 30 einer Glasübergangstemperatur zwischen - 55°C und + 25°C, vorzugsweise zwischen -50°C und 0°C und aufgebaut aus  
[REDACTED]  
35 welche außer der  $\alpha,\beta$ -ethylenischen Doppelbindung keine weiteren funktionellen Gruppen aufweisen,

2550

- 4 -

1 (Ab) 30 bis 40 Gew.-% Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure und/oder

5 (Ac) 30 bis 40 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylsäureamid,

(Ad) 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid,

(Ae) 0 bis 8 Gew.-% alkoxyxmethyliertes N-Methylol(meth)acrylsäureamid,

(Af) 2 bis 8 Gew.-%  $\alpha$ , $\beta$ -ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure und

10 (Ag) 0 bis 0,8 Gew.-% einer di- $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Verbindung, vorzugsweise Divinylbenzol, mit der Maßgabe, daß eine 60 Gew.-%ige Lösung des Copolymerisats in Ethanol nach Neutralisation der

15 Carboxylgruppen mit Ammoniak bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 7,2 bis 7,5 (gemessen in 20%iger wäßriger Lösung) mit Wasser klar oder nur mit leichter Trübung bis zu einem Festkörpergehalt von 20 % verdünnbar ist, und die Lösung beim Verdünnen mit Wasser bei einem

20 Festkörper von 25 bis 40 % ein Viskositätsmaximum von mehr als 5 Pa.s aufweist,

(B) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% eines Gemisches aus

25 (Ba) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren Lösemitteln mit einer Verdunstungszahl (nach DIN 53170) von weniger als 30 und

(Bb) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren bei Normaltemperatur vollständig mit Wasser mischbaren, jedoch mit einem Benzinkohlenwasserstoff-

30 lösemittel mit einem Siedebereich von 80 bis 110°C und einem Aromatengehalt von maximal 5 % nicht mischbaren Lösemittel, welches eine Verdunstungszahl von über 60 aufweist,

35 (C) 1 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer farb- und/oder effektgebenden Komponenten,

2550

- 5 -

1 (D) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer im Milieu der Lackpräparation stabilen Dispersion auf Basis von Vinylpolymeren, Polykondensaten oder Polyadditionsharzen und

5 (E) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-% eines oder mehrerer teilweise oder vollständig veretherter Amino-Formaldehyd-Kondensate.

10 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der gemäß Hauptanspruch gekennzeichneten Zubereitungen als Basisschichten für Zweischicht-Decklackierungen, insbesonders für Metalleffektlacke.

15 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen ergeben insbesondere bei Verwendung von metallischen Pigmenten Überzüge mit einem besonders guten Metall-Effekt, da sie zu einer sehr günstigen Anordnung und Fixierung der 20 metallischen Pigmente im Lackfilm führen. Aber auch bei Verwendung konventioneller, nicht metallischer Pigmente ergeben sich Überzüge mit ausgezeichneter dekorativer Wirkung. Ein besonderer Vorteil der Überzugsmittel liegt darin, daß sie beim Aufbringen einer weiteren 25 Überzugsschicht auf den vorgetrockneten aber noch nicht eingearbeiteten Film nur ein sehr geringes oder kein Anlösen zeigen.

30 Im einzelnen bestehen die erfindungsgemäßen Basisschichten aus den folgenden Komponenten und spezifischen Materialien:

35 einem Verfahren der Lösungspolymerisation hergestelltes Polymerisat dar. Anspruchsgemäß weist das Polymerisat

- 6 -

1 eine Glasübergangstemperatur (Tg) zwischen -55°C und + 25°C. Bevorzugt werden Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -50°C und 0°C.

5 Eine angenäherte Berechnung der Glasübergangstemperatur aus der Glasübergangstemperatur der Homopolymeren der eingesetzten Monomeren kann nach folgender Formel erfolgen:

$$10 \quad \frac{1}{Tg} = \sum_{i=1}^1 \frac{K_i}{Tg_i}$$

Tg = Glasübergangstemperatur des Copolymeren in °K  
 15 Tgi = Glasübergangstemperatur des Homopolymerisates des Monomeren i in °K  
 K<sub>i</sub> = Anteil des Monomeren i im Copolymeren in Gew.-%

Für den Aufbau der Copolymerisate (Komponente A) werden 20 folgende Gruppen von Monomeren eingesetzt.

40 bis 60 % der Monomerbausteine sind Vinyl- oder Vinylidenmonomere, welche außer der α,β-ethylenischen Doppelbindung keine funktionelle Gruppe tragen  
 25 (Gruppe A). Dazu zählen die C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkanolester der Acryl- bzw. Methacrylsäure und aromatische Monomere wie Styrol, Vinyltoluol, p-tert. Butylstyrol u.ä.

Ein weiterer Bestandteil der Komponente (A) sind 30 bis 40 Gew.-% C<sub>2</sub>-bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure (Gruppe Ab). Bevorzugt werden Hydroxyethyl(meth)acrylat und 2-Hydroxypropyl-(meth)acrylat eingesetzt. Diese Gruppe kann, vorteilhafterweise nur teilweise, durch N-Methylol(meth)acrylsäureamid (Gruppe Ac) ersetzt werden.

2550

- 7 -

1 Als weitere Gruppen werden 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid (Gruppe Ad) und 0 bis 8 Gew.-% C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-alkoxylierte (Meth)acrylsäureamide (Ae) eingesetzt.

5 Die für die nach zumindest teilweiser Neutralisation gegebene Wasserlöslichkeit notwendigen Carboxylgruppen werden durch die Verwendung von 2 bis 8 Gew.-% von α,β-ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesonders Acryl- oder Methacrylsäure eingeführt (Af).

10 Gegebenenfalls kann die Monomerenzusammensetzung überdies bis zu 0,8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, einer mehrfach-α,β-ethylenisch ungesättigten Verbindung enthalten. Als solche kommt vorzugsweise

15 Divinylbenzol zum Einsatz. Weitere Verbindungen dieser Art sind Di- oder Triacrylate, wie Ethylenglykoldimethacrylat oder Propantrioltrimethacrylat.

20 Die Mengenverhältnisse werden innerhalb des angegebenen Rahmens so gewählt, daß die Copolymerisate nach Neutralisation der 60 Gew.-%igen Lösung mit Ammoniak bis zu einem pH-Wert von 7,2 bis 7,5 beim Verdünnen mit Wasser eine klare oder höchstens leicht trübe 20 Gew.-%ige Lösung ergeben. Die Bestimmung des pH-Wertes

25 erfolgt in der 20%igen wässrigen Lösung. Es ist für die erfindungsgemäßen Harze der Komponente (A) wesentlich, daß ihre Löslichkeitseigenschaften auch bei Verwendung von mehrfunktionellen Monomeren der Gruppe (Ag) erhalten bleiben.

30 Ein weiteres Kriterium der Copolymerisate liegt in ihrem Viskositätsverhalten. Bei richtiger Auswahl

35 einsetzbaren Polymerisate beim Verdünnen mit Wasser

- 8 -

1 nach Einstellung des pH-Wertes mit Ammoniak auf 7,2 bis 7,5 einen starken Viskositätsanstieg, welcher bei einem Festkörpergehalt zwischen 25 und 40 % ein Maximum von mehr als 5 Pa.s aufweisen muß.

5 Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist das im Anspruch als Komponente (B) angeführte Lösemittelgemisch, welches einen Anteil von 10 bis 40 Gew.-% der Zubereitung darstellt. Vorzugsweise werden 20 bis 10 35 Gew.-% des Lösemittelgemisches eingesetzt.

15 Dieses Lösemittelgemisch besteht aus jeweils 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösemittel mit einer Verdunstungszahl (nach DIN 53 170) von weniger als 30 (Gruppe Ba) bzw. einem oder mehreren Lösemitteln mit einer Verdunstungszahl von über 60 (Gruppe Bb), wobei die Lösemittel der Gruppe (Bb) bei Normaltemperatur vollständig mit Wasser mischbar sind, jedoch mit einem spezifizierten Benzinkohlenwasserstoff 20 nicht mischbar sind. Der Benzinkohlenwasserstoff ist durch einen Siedebereich von 80 bis 110°C, sowie durch einen Aromatengehalt von maximal 5 Gew.-% spezifiziert.

25 Zur Gruppe (Ba) gehören Lösemittel wie Methanol, Ethanol, Propanol, Aceton, Dioxan, Propylenglykolmonomethylether. Bevorzugtes Lösemittel dieser Gruppe ist Ethanol. Die Lösemittel dieser Gruppe können zur Gänze oder teilweise als Polymerisationsmedium für die Komponente (A) dienen.

30 Zur Gruppe (Bb) gehören beispielsweise Glykole und Glykolether wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl- bzw. -ethylether. Ein besonders bevorzugtes Lösemittel ist N-Methylpyrrolidon.

2550

- 9 -

- 1 Die Nichtmischbarkeit dieser Lösemittel wird durch Mischen bei Raumtemperatur von gleichen Teilen des Lösemittels mit dem spezifizierten Benzinkohlenwasserstoff geprüft und äußert sich durch eine relativ rasche
- 5 Ausbildung von zwei getrennten Phasen.

Als fargebende bzw. effektgebende Komponente (C), welche 1 bis 30 Gew.-% der Zubereitung beträgt, können je nach Einsatzzweck die für Uni-Lackierung oder

- 10 für Effektlackierung üblichen und bekannten anorganischen oder organischen Pigmente oder Farbstoffe bzw. Metallpigmente bzw. Kombinationen dieser Produkte eingesetzt werden.

- 15 Als Farbstoffe bzw. Pigmente werden beispielsweise Titandioxid, Graphit, Ruß, Zinkchromat, Strontiumchromat, Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Bleisilicochromat, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Chromoxid, Zinksulfid, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidrot, Eisenoxid-schwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe, Naphtholrot, Chinacridone, halogenierte Thioindigo-Pigmente eingesetzt.

Als besonders bevorzugte Pigmente werden Metallpigmente

- 25 einzeln oder im Gemisch, wie Kupfer, Kupferlegierungen, Aluminium und Stahl, vorzugsweise Aluminium in wenigstens überwiegendem Anteil, verwendet, und zwar in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-% bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt der Überzugsmittel an Bindemitteln.
- 30 Bei Mischungen aus einem oder mehreren der obengenannten nichtmetallischen Pigmente bzw. Farbstoffe mit Metallpigmenten werden die Anteile so gewählt, daß der erwünschte

- 10 -

1 Zur Erzielung günstiger Eigenschaften bezüglich der Applizierbarkeit (Spritzbarkeit) und einer rascheren Antrocknung der Basisschicht durch physikalische Trocknung können die Zubereitungen überdies bis zu 20 %

5 einer oder eine Mischung verschiedener wässriger Polymerdispersionen enthalten (Komponente D). Diese Dispersio-

nen, welche auf Basis von Polymerisaten, Polykondensa-

ten oder Polyadditionsharzen aufgebaut sein können, müssen selbstverständlich im Milieu der Gesamtzuberei-

10 tung stabil sein. Dies gilt insbesonders in bezug auf den pH-Wert, die vorhandenen Lösemittel und die Pigmen-

te bzw. Füllstoffe. Bevorzugte Dispersionen sind Poly(meth)acrylate oder Styrol-Acrylat-Copolymerdispersionen, wie sie im Handel in großer Zahl zur Verfügung

15 stehen. Weiters sind auch Dispersionen auf Basis von Polyestern und in manchen Fällen besonders günstig Polyurethandispersionen einsetzbar. Ein bevorzugter Mengenbereich für alle Dispersionen liegt bei 5 bis 15 Gew.-% der Zubereitung.

20

Zur Vernetzung der Filme enthalten die Zubereitungen, soferne sie nicht im ausreichenden Maße selbstver-

netzende Eigenschaften aufweisen, bis zu 20 Gew.-%

25 eines Amino-Formaldehyd-Kondensates (Komponente E).

Der bevorzugte Bereich für diese Komponente liegt

zwischen 3 und 12 Gew.-% bezogen auf die gesamte

Zubereitung. Bevorzugt werden wasserlösliche oder

wasserträchtige Melamin-Formaldehyd-Kondensate,

deren Methylolgruppen teilweise oder vollständig mit

30 Methanol verethert sind, eingesetzt.

Bei der Herstellung der Überzugsmittel wird das Copoly-

merisat (A), welches in Lösung, vorzugsweise in Ethanol

vorliegt mit einem Amin, vorzugsweise einem tertiären

35 Alkanolamin, wie Dimethyl- oder Diethyl-ethanolamin auf ein m pH-Wert von 7,0 bis 7,5 neutralisiert.

2550

- 11 -

1 Mit einem Teil der neutralisierten Komponente (A) werden auf entsprechenden Dispergiergeräten wie Sand-, Perl- oder Kugelmühlen mit den Pigmenten bzw. Füllstoffen Farbpasten hergestellt. Bei Bedarf können dabei  
5 auch Anteile Wasser und/oder des Lösungsmittels der Komponente (B) oder des Aminoharzes (Komponente E) mitverwendet werden. Überdies können auch übliche Dispergier- oder Netzmittel zur Anwendung kommen. Metallpigmente werden zweckmäßig vor der Einarbeitung  
10 in das Bindemittel mit einem Teil der Lösemittelkomponente (B) vordispergiert.

Die so erhaltenen Pigmentzubereitungen werden mit restlichem Polymerisat (A) und Aminoharz (E) aufgelackt  
15 und mit restlichem Lösungsmittel(gemisch) (B) und Wasser vorverdünnt. Danach wird gegebenenfalls die Dispersion (D) zugesetzt und der pH-Wert auf 6,5 - 9, vorzugsweise 7,0 bis 8,0 eingestellt. Weiterhin werden der Festkörpergehalt und die Viskosität auf die den  
20 jeweiligen Applikationsbedingungen angepaßten Werte eingestellt.

Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der Regel einen Festkörpergehalt von 10 bis 30 Gew.-% auf,  
25 und ihre Auslaufzeit nach DIN 53211/20°C beträgt 13 bis 25 Sekunden, vorzugsweise 15 bis 18 Sekunden. Ihr Wasseranteil beträgt 50 bis 80 Gew.-%, der an organischen Lösungsmitteln 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.

30 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auch weitere übliche Zusätze wie Verdickungsmittel, Füll-

35 Netzmittel, Dispergiermittler, -verz., Wachse, Entschäumer und Katalysatoren einzeln oder im

2550

- 12 -

1 Gemisch in den üblichen Mengen enthalten. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten und/oder der Gesamt-  
5 mischung zugesetzt werden. Der Zusatz anderer in der Lackindustrie üblichen Lösemittel darf selbstverständlich nur in einem Ausmaß erfolgen, daß die rheologische Charakteristik des Überzugsmittels nicht beeinträchtigt wird.

10 Die Applikation erfolgt mit den praxisüblichen Vorrichtungen, wobei im Falle von Metalleffekt-Basislacken bei Verwendung des Luftspritzverfahrens ein besonders gleichmäßiger und heller Effekt erzielt wird. Jedoch können auch rein elektrostatische oder luftunterstützte elektrostatische Auftragsverfahren oder Kombinationen 15 dieser Verfahren zur Anwendung kommen. Die erfindungsmäßigen Überzugsmittel zeichnen sich durch eine sehr gute Applizierbarkeit beim Spritzauftrag aus. Die günstigen Eigenschaften werden vor allem durch das rheologische Verhalten der Polymerisationskomponente (A) im wäßrigen 20 Milieu bewirkt, welches durch das ausgewählte Lösemittelsystem (B) noch verstärkt wird.

Nach einer Ablüftzeit von 5 - 10 Minuten bei Raumtemperatur kann naß-auf-naß mit einem transparenten 25 Überzugslack überlackiert werden. In bestimmten Fällen, z. B. falls eine Verkürzung der Ablüftzeit gewünscht wird, oder im Falle einer sehr hohen Luftfeuchtigkeit, empfiehlt sich das Einschalten einer Warmblaszone vor dem Auftrag des transparenten Überzugslackes.

30 Als transparente Überzugslacke kommen konventionelle lösungsmittelhaltige, wasserverdünnbare oder Pulverlacke in Frage. In besonderer Weise eignen sich dafür 35 2-Komponenten-Klarlacke auf Basis von Acryl- und/oder Polyesterharzen, welche mit Polyisocyanaten gehärtet

- 13 -

1 werden, oder 1-Komponenten-Klarlacke auf Acrylharz-Melaminharz-Basis. Der Mehrschichtüberzug wird dann gemäß den Anforderungen des Überzugs-Klarlackes bei der erforderlichen Temperatur ausgehärtet.

5

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. Alle Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, soferne nichts anderes angegeben ist, auf Gewichtseinheiten.

10

Herstellung bzw. Kennzeichnung der in den Beispielen eingesetzten Komponenten und Hilfsstoffen

(1) Herstellung der Copolymeren (Komponente A)

15

Die Mengenangaben für die Ausgangsmaterialien und Kennzahlen dieser Komponente sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Herstellung erfolgt nach den üblichen Methoden der Lösungspolymerisation.

20

Dabei wird ein Teil des als Polymerisationsmedium dienenden Lösemittels in einem mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Zugabegefäß ausgestatteten Reaktionsgefäß vorgelegt. Bei Rückflußtemperatur wird die Mischung der Monomeren, des restlichen

25

Lösemittels sowie Initiator und Regler innerhalb von 4 Stunden aus dem Zugabegefäß gleichmäßig zugegeben. Nach weiteren 3 Stunden Reaktionszeit wird weiterer Initiator zugegeben. Nach weiteren 2 Stunden Reaktionszeit wird ein Teil des Lösemittels abdestilliert.

30

(2) Zusammensetzung und Kennzeichnung der farb- und/

35

Als Komponente (C) werden in den Beispielen folgende Pigmentzubereitungen eingesetzt:

0195931

2550

- 14 -

1 (C1) 43,25 Tle Aluminiumpaste (1)  
56,18 Tle Propylenglykolmonomethylether  
0,57 Tle anionisches Netzmittel (2)  
-----  
5 100,00

(1) Aluminiumpaste Typ 4 gemäß ISO R 1247 ca.  
68%ig an 99,99 %igem Aluminium, Teilchen-  
größe unter 44 µm, mit speziellen Emulgatoren  
10 und Stabilisatoren für den Einsatz in Wasser-  
lacken (Handelsname TOYO 8160 SE, Toyo Aluminium  
KK, Japan)

15 (2) Hochmolekulare, ungesättigte Polycarbonsäure  
kombiniert mit lackverträglichem Siliconharz  
(Wirksubstanz 50 %, klare gelbe Flüssigkeit,  
Flammpunkt ca 28°C; Handelsname BYK P 104 S,  
BYK-Mallinckrodt, BRD)

20 (C2) 24,40 Tle Copolymer (A3)  
0,90 Tle Dimethylethanolamin  
8,50 Tle Propylenglykolmonomethylether  
0,30 Tle anionisches Netzmittel (siehe C1)  
8,30 Tle N-Methylpyrrolidon  
25 57,60 Tle TiO<sub>2</sub> (Rutil-Typ)  
-----  
100,00

(C3) 26,80 Tle Copolymer (A3)  
30 5,30 Tle Dimethylethanolaminlösung (10%ig in H<sub>2</sub>O)  
61,10 Tle H<sub>2</sub>O  
0,30 Tle anionisches Netzmittel (siehe C1)  
6,50 Tle HOSTAPERMBLAU B3G (HOECHST AG, BRD)  
-----  
35 100,00

2550

- 15 -

1 (C4) wie (C3), jedoch als Farbpigment  
6,50 Tle Farbruß (PRINTEX U)

5 (3) Kennzeichnung der Dispersionskomponente (D)

10 (D1) Selbstvernetzende, feindisperse Copolymerisat-  
dispersion auf Basis Styrol/Acrylat, Festkörper-  
gehalt: ca. 45 %; pH-Wert (DIN 53785): 3 - 4;  
Mindestfilmbildetemperatur: 0°C (z. B. MOWILITH  
LDM 7130, HOECHST AG, BRD)

15 (D2) Wässrige, einkomponentige aliphatische Polyure-  
thandispersion; Festkörpergehalt: ca. 34 %;  
pH-Wert (DIN 53785): 7,5 - 8,5; Mindestfilm-  
bildetemperatur: unter 0°C (z. B. NEO-REZ R-961,  
Polyvinyl Chemie, NE)

20 (D3) Mittelviskose, feinteilige Acrylsäureester-co-  
polymer-Dispersion; Festkörpergehalt: ca. 46 %;  
pH-Wert: 8 - 9; Mindestfilmbildetemperatur:  
ca. 40°C (z. B. MOWILITH LDM 7760, HOECHST AG,  
BRD)

25 (4) Kennzeichnung der Aminoharzkomponente (E)

30 (E1) Handelsübliches wasserlösliches, partiell mit  
Methanol verethertes Melamin-Formaldehyd-Kon-  
densat; im Mittel ca. 5 - 6 Methylolgruppen,  
davon verethert ca. 3 - 4; Festkörpergehalt:  
62 % Lösemittel, Diethylenglykoldimethylether  
(z. B. RESYDROL WM 501, VIANOVA, AT)

35 Körpergehalt: ca. 95 % (z. B. MAFRENAID WMF 9904,  
HOECHST AG, BRD)

- 16 -

1      Beispiele 1 - 14: Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Basisschicht-Zubereitungen und der Zweischichtlackierungen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Die einzelnen Komponenten werden in der angegebenen Reihenfolge unter gutem Rühren vermischt, falls erforderlich mit Wasser auf eine Auslaufzeit von 15 bis 18 Sekunden (DIN 53211, 20°C) eingestellt und durch Spritzen auf gereinigten Stahlblechen bzw. im Aufbau auf K-ETL-Grundierung / Automobilfüller appliziert. Der Auftrag erfolgte mit einer Luftspritzpistole (Düsendurchmesser 1,2 mm) bei einem Spritzdruck von 6 bis 7 bar in drei Passagen. Vor dem Überspritzen mit dem Klarlack wurde die Basisschicht 5 Minuten bei 60°C getrocknet.

15     Als Deckschicht für die Zweischichtlackierung wurde ein Klarlack folgender Zusammensetzung verwendet:

20     56,8 Tlen eines handelsüblichen fremdvernetzenden Acrylharzes (60%ig in SHELLSOL A/Butylacetat, Viskosität ca. 1000 mPa.s/25°C; Säurezahl 12 - 22 mg KOH/g; z. B. VIACRYL SC 341, VIANOVA, AT),

25     22,9 Tlen eines mit Isobutanol veretherten Melaminharzes (60%ig in Butanol, Viskosität ca. (800 mPa.s/25°C, VIAMIN MF 514, VIANOVA, AT),

30     13,75 Tlen eines aromatenreichen Kohlenwasserstofflösemittels (Siedebereich 160 - 182°C, Anilinpunkt 15°C, Kauri-Butanol-Wert 90) und

35     6,55 Tlen Butanol.

Der Klarlack wird mit dem obengenannten KW-Lösemittel auf eine Spritzviskosität entsprechend einer Auslaufzeit gemäß DIN 53211/23°C von 22 Sekunden eingestellt.

0195931

2550

- 17 -

1 Nach dem Einbrennen (25 Minuten / 140°C) resultiert eine Trockenfilmstärke von 40 µm.

Die Beispiele 13 und 14 sind Vergleichsbeispiele  
5 mit Basisschichten, in denen die Komponente (A) nicht  
die geforderten Eigenschaften, insbesonders ein ent-  
sprechendes Viskositätsverhalten zeigt.

10

15

20

25

30

35

TAB 1: Zusammensetzung und Kennwerte der Komponente (A)

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9 (V)	A 10 (V)
<b>LÖSEMITTEL (vorgelegt)</b>										
Ethanol	431	431	431	466	—	453	—	431	309	—
Isopropanol	—	—	—	—	—	—	553	—	—	307
Methoxypropanol	—	—	—	—	752	—	—	—	—	—
<b>ZUGABEMITSCHUNG:</b>										
(Aa) Ethylacrylat										
Methylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	425
n-Butylacrylat	—	—	—	—	—	—	200	—	—	425
2-Ethylhexylacrylat	464,2	522	556	470	289	—	—	464	111	—
n-Decylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	200	—	—	—
Styrol	—	—	—	—	—	289	200	200	—	—
(Ab) Hydroxyethylacrylat										
Hydroxymethylmethacrylat	334,6	323	326	170	417	185	185	334,6	160	—
2-Hydroxypropylmethacrylat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
(Ac) N-Methylolmethacrylamid										
	—	—	—	165	—	—	—	—	—	—

0195931

Tabelle 1 Fortsetzung

0195931  
2550

-20-

Fortsetzung Tabelle 1

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9 (V)	A 10 (V)
<b>KENNWERTE</b>										
Festkörpergehalt (%)	60	60	60	56	51	56	53	50	50	60
Tg (berechnet, °C)	-34	-43	-48	-19	0	22	21	-34	0	36
Viskositätsmaximum beim Verdünnen mit Wasser (Festkörpergehalt 25-40%)				←	über 5					→ x)
Pa.s										
Aussehen der 20%igen Lösung (pH 7,2-7,5)	KL	IT	KL	IT	KL	IT	IT	KL	T	IT

x) Beim Verdünnen tritt keine Viskositätsverhöhung auf

KL = klar

IT = leicht trüb

T = milchig trüb

0195931  
2550

- 21 -

Tabelle

KOMPONENTE	BEISPIEL										14(V)	15(V)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
A 1	21,30	21,30	28,30	4,80	27,40	20,10	—	—	—	—	—	—	
A 2	—	—	—	—	—	—	21,30	—	—	—	—	—	
A 3	—	—	—	—	—	—	—	21,50	—	—	—	—	
A 4	—	—	—	—	—	—	—	—	22,85	—	—	—	
A 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,05	—	—	
A 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,85	—	
A 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,12	—	
A 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,56	
A 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,10	
A 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,30	
E 1	8,80	—	—	3,90	—	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	
E 2	—	5,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Ethanol	9,60	12,65	9,70	—	9,40	9,60	9,60	9,40	8,07	5,85	8,07	6,78	5,74
DMEA	4,20	4,20	5,30	—	5,10	4,00	4,20	6,00	4,20	4,20	4,20	4,20	6,00

0185931

Tabelle 2 Fortsetzung

BEISPIEL		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14(V)	15(V)
C 1		10,20	10,20	10,30	—	10,00	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	10,20	
C 2	—	—	—	41,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
C 3	—	—	—	—	—	—	2,80	—	—	—	—	—	—	—	—	
C 4	—	—	—	—	—	—	—	1,50	—	—	—	—	—	—	—	
NMP	9,60	9,60	9,70	—	9,40	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	9,60	
Wasser	25,90	25,90	26,20	39,00	25,30	23,00	25,90	24,10	25,90	25,90	25,90	25,90	25,90	24,10	13,30	
D 1	10,40	10,40	10,50	—	—	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	10,40	
D 2	—	—	—	—	13,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
D 3	—	—	—	—	10,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
(I)	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K	V	V	V	
(II)	KEIN ABLAUFEN														→ G G	
(III)	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1	3	3	3	3	

0195931

2550

- 23 -

1 Erklärungen zur Tabelle 2:

(V) Vergleichsbeispiel

5 DMEA Dimethylethanolamin (10%ige Lösung in Wasser)

NMP N-Methylpyrrolidon

10 (I) Prüfung der Lagerstabilität der Basislacke  
(7 Tage bei 50°C)

K keine Veränderung

K- leichte Phasentrennung

V Vergrauen der Aluminiumpigmentteilchen

15 (II) Prüfung des Applikationsverhaltens  
G starkes Ablaufen, "Gardinenbildung"

(III) Beurteilung der eingearbeiteten 2-Schichtlackierung

20 1 einwandfreier Effekt, hoher Glanz  
2 einwandfreier Effekt bei noch zufrieden-  
stellendem Glanz  
3 wolkiger Effekt, mässiger Glanz

25

30

35

2550

- 24 -

## 1 Patentansprüche:

1. Wasserverdünnbare Überzugsmittel zur Verwendung in Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, organische Hilfslösemittel und übliche Hilfsstoffe enthaltenden Basisschichten ("base coats") von Zweischicht-Decklackierungen, insbesonders in Metallpigmente enthaltenden Basisschichten, auf der Basis von Acrylatcopolymeren, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Basisschicht enthält

5 (A) 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines Copolymerisates mit einer Glasübergangstemperatur zwischen - 55°C und + 25°C, vorzugsweise zwischen -50°C und 0°C und aufgebaut aus

10 (Aa) 40 bis 60 Gew.-% Vinyl- oder Vinylidenverbindungen, welche außer der  $\alpha,\beta$ -ethylenischen Doppelbindung keine weiteren funktionellen Gruppen aufweisen,

15 (Ab) 30 bis 40 Gew.-% Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure und/oder

20 (Ac) 30 bis 40 Gew.-% N-Methyol(meth)acrylsäureamid,

25 (Ad) 2 bis 17 Gew.-% (Meth)acrylsäureamid,

(Ae) 0 bis 8 Gew.-% alkoxymethyliertes N-Methyol(meth)acrylsäureamid,

(Af) 2 bis 8 Gew.-%  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure und

30 (Ag) 0 bis 0,8 Gew.-% einer di- $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindung, vorzugsweise Divinylbenzol,

0195931

2 5 5 0

- 25 -

1 mit der Maßgabe, daß eine 60 Gew.-%ige Lösung des Copolymerisats in Ethanol nach Neutralisation der Carboxylgruppen mit Ammoniak bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 7,2 bis 7,5 (gemessen in 20%iger wässriger Lösung) mit Wasser klar oder nur mit leichter Trübung bis zu einem Festkörpergehalt von 20 % verdünnbar ist, und die Lösung beim Verdünnen mit Wasser bei einem Festkörper von 25 bis 40 % ein Viskositätsmaximum von mehr als 5 Pa.s aufweist,

5 (B) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% eines Gemisches aus

10 (Ba) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren Lösemitteln mit einer Verdunstungszahl (nach DIN 53170) von weniger als 30 und

15 (Bb) 20 bis 80 Gew.-% einem oder mehreren bei Normaltemperatur vollständig mit Wasser mischbaren, jedoch mit einem Benzinkohlenwasserstofflösemittel mit einem Siedebereich von 80 bis 110°C und einem Aromatengehalt von maximal 5 % nicht mischbaren Lösemittel, welches eine Verdunstungszahl von über 60 aufweist,

20 (C) 1 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer farb- und/oder effektgebenden Komponenten,

25 (D) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer im Milieu der Lackpräparation stabilen Dispersion auf Basis von Vinylpolymeren, Polykondensaten oder Polyadditionsharzen und

30 (E) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-% eines oder mehrerer teilweise oder vollständig veretherter Amino-Formaldehyd-

0195931

2550

- 26 -

- 1 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Lösungspolymerisat, hergestellt in einem der Lösemittel der Komponente (B) ist.
- 5
3. Verwendung der Überzugsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, in Kombination mit Klarlackdeckschichten für vorzugsweise Metallpigmente enthaltende Zweisichtdecklacke.

10

15

20

25

30

35

0195931



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 2145

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D, X	EP-A-0 029 597 (DU PONT) * Ansprüche *	1	C 09 D 3/80 C 08 L 25/14
D, X	US-A-3 862 071 (J. DICARLO) * Ansprüche *	1	
X	EP-A-0 071 071 (HOECHST) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)
			C 09 D 3/80 C 08 L 25/14 C 08 L 33/06
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 10-06-1986	Prüfer FOUQUIER J.P.	

Das vorliegende Dokument ist ein Recherchenbericht, der jedoch erst am oder

EPA Form 15

A : technologischer Hintergrund  
O : nichtschriftliche Offenbarung  
P : Zwischenliteratur  
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument